

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 25 SEP 2000	
WIPO	PCT

EP 00/07317

ETU

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 50 284.6

Anmeldetag: 19. Oktober 1999

Anmelder/Inhaber: DeltaMed Medizinprodukte GmbH,
Mörfelden-Walldorf/DE

Bezeichnung: Mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung
und deren Verwendung

IPC: C 08 L, C 08 J, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayr

DF 3-13854.5
P/US/is/bl

DeltaMed GmbH Medizinprodukte GmbH, Mörfelden-Walldorf

Mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung und
deren Verwendung

Die Erfindung betrifft eine mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung und deren Verwendung in einem formgebenden Verfahren.

Mit sichtbarem Licht aushärtende Kunststoffe sind aus der EP 0 897 710 A2 für die Verwendung bei Dentalprodukten bekannt.

Zudem ist es bekannt, in dem formgebenden Verfahren der Stereolithographie mit UV-Licht aushärtende Kunststoffe zu verwenden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen verbesserten, im sichtbaren Licht aushärtenden Kunststoff anzugeben, der insbesondere für formgebende Verfahren, wie die Mikrophotoverfestigung, für andere Rapid-Prototyping-Verfahren, wie die Stereolithographie oder für die Herstellung von Dentalprodukten geeignet ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Zusammensetzung nach Anspruch 1, eine Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 17 bis 20, ein Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24 bzw. einem Objekt nach Anspruch 25.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen der Erfindung anhand der Figur.

Fig. 1 zeigt eine Vorrichtung für das Verfahren der Herstellung eines dreidimensionalen Objektes mittels Mikrophotoverfestigung aus einem erfindungsgemäßen, unter Einwirkung von sichtbarem Licht aushärtenden Kunststoff.

Im folgenden wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung anhand eines Ausführungsbeispiels ihrer Verwendung, nämlich des Herstellens eines dreidimensionalen Objektes mittels Mikrophotoverfestigung, erläutert.

Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, weist die Vorrichtung einen an seiner Oberseite offenen Behälter 1 mit einem oberen Rand 2 auf. In dem Behälter ist ein Träger 3 zum Tragen eines zu bildenden Objektes 4 mit einer im wesentlichen ebenen und horizontal ausgerichteten Bauplattform 5 angeordnet, die mittels einer Höheneinstellvorrichtung in dem Behälter 1 auf und ab verschoben und positioniert werden kann. Der gesamte Behälter 1 ist bis zu einem Niveau unterhalb des oberen Randes 2 mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Form eines flüssigen, im sichtbaren Licht aushärtenden Kunststoffs 6 gefüllt. In einem vorbestimmten Abstand unterhalb des oberen Randes 2 des Behälters 1 ist eine ebene transparente Platte 7 aus einem für sichtbares Licht transparentem Material derart vorgesehen, daß sie, während der Behälter 1 mit dem flüssigen Kunststoff 6 gefüllt ist, um ein vorbestimmtes Maß in den flüssigen Kunststoff 6 eintaucht.

Oberhalb des Behälters 1 ist eine Belichtungseinrichtung 8 mit einer Lichtquelle 9, wie eine Halogen-, Deuterium-, Plasma-,

Quecksilberdampf Lampe oder ein Laser, zur Erzeugung von sichtbarem Licht in einem Wellenlängenbereich von beispielsweise 350 bis 700 nm vorgesehen. Die Belichtungseinrichtung 8 weist ferner eine Projektionsoptik und eine Maskenerzeugungseinrichtung und eine Maske 10 für die selektive Belichtung einer jeweiligen Schicht des zu bildenden dreidimensionalen Objektes 4 in einem entsprechenden Querschnitt auf. Zwischen der Belichtungseinrichtung 8 und dem Behälter 1 ist eine in den Strahlengang schwenkbare Blende 11 vorgesehen. Ferner ist eine Steuerung 12 vorgesehen, die so ausgebildet ist, daß sie die Blende 11, die Maskenerzeugungseinrichtung 10 und die Höheneinstellvorrichtung des Trägers 3 bzw. der Bauplattform in Abhängigkeit von vorbestimmten Objektdaten steuert.

Bei dem Verfahren zur Herstellung des dreidimensionalen Objektes 4 wird der Behälter 1 mit dem flüssigen, mit sichtbarem Licht aushärtenden Kunststoff 6 gefüllt, und die Bauplattform 5 wird durch die zugehörige Höheneinstellvorrichtung derart verschoben, daß sich zwischen der Oberseite der Bauplattform 5 und der Unterseite der transparenten Platte 7 eine Schicht des flüssigen, mit sichtbarem Licht aushärtenden Kunststoffes 6 in einer vorbestimmten Schichtdicke ausbildet. Danach erfolgt die Belichtung der Kunststoffschicht in einem dem zu bildenden dreidimensionalen Objekt 4 entsprechenden Querschnitt. Anschließend wird die Bauplattform 5 senkrecht nach unten verschoben, um die nächste Schicht des flüssigen lichtaushärtbaren Kunststoffes 6 zwischen der oberen Oberfläche des Objektes 4 und der transparenten Platte 7 auszubilden. Diese Schritte werden sukzessive wiederholt, bis das Objekt 4 in seiner gesamten Höhe ausgebildet ist. Über die Steuerung 12 wird dabei die Maskenerzeugungseinrichtung 10 derart angesteuert, daß die Belichtung mit einer Lichtintensität erfolgt, die ausreicht, die Schicht des flüssigen Kunststoffes 6 zwischen der oberen Oberfläche des Objektes 4 und der transparenten Platte 7 zu durchdringen und mit der darunterliegenden bereits verfestigten Schicht des Objektes 4 zu verbinden.

Der Kunststoff 6 besteht aus einer mit bzw. in sichtbarem Licht aushärtenden Zusammensetzung mit

- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen, und/oder Vinyl- und/oder Epoxid- und/oder Oxetangruppen und/oder Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, insbesondere Ormocere,
- (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
- (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitiators,
- (d) 0-85 Gew% an Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.

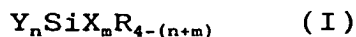
Die Verbindung bzw. die Verbindungen des Bestandteils (a) der Zusammensetzung, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen enthalten, härten im sichtbaren Licht durch radikalische Polymerisation aus. Besonders geeignet sind folgende vernetzbare und nicht vernetzbare Monomere: Aliphatisches Diurethanmethacrylat, Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat, aliphatisches Urethanmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Methacrylsäureester mit einer Estergruppe aus 1 bis 13 C-Atomen, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethyltriglykoldimethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Hydroxyalkylmethacrylate mit einer Alkylgruppe aus 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, Alkoxyethylmethacrylat mit einer Alkoxygruppe aus 1 bis 4 C-Atomen, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylolpropantrimethylacrylat.

Die Epoxid- und/oder eine Oxetangruppen enthaltende Verbindung bzw. Verbindungen des Bestandteiles (a) härten unter Einwirkung sichtbaren Lichtes durch kationische Polymerisation aus. Beispiele dafür sind aliphatische oder aromatische Epoxide, cycloaliphatische Epoxide oder Oxetane, wie 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,10-Decandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether; 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyladipat, 3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy(cyclohexanmetadioxan), 1,4-Butandiylbis(oxymethylen) bis (3-ethyloxetan), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan und/oder Bis-(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3'-4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Die Vinylgruppen enthaltende Verbindung bzw. Verbindungen des Bestandteils (a) der Zusammensetzung, wie beispielsweise Monovinylether, Divinylether, Hydroxyvinylether, Aminovinylether, Trivinylether härten radikalisch und kationisch (meist kationisch) durch Licht aus. Beispiele dafür sind Triethylenglycoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Propenylether von Propylencarbonat, Dodecyl-vinylether, Triethylenglycoldivinylether, Alkyl-vinylether mit einer Alkylgruppe aus 2 bis 18 C-Atomen, Ethylenglycol-monovinylether, Diethylenglycoldivinylether, Butandiol-monovinylether, Butandiol-divinylether, Hexandiol-divinylether, Ethylenglycol-butyl-vinylether, Cyclohexandimethanol-mono- und -divinylether, 2-Ethyl-hexyl-vinylether, Poly-THF-divinylether, Cyclohexyl-vinylether, Tert.-butylvinylether, Tert.-amyl-vinylether, Ethylenglycol-divinylether, Diethylenglycol-monovinylether, Hexandiol-monovinylether, Tetraethylenglycol-divinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Aminopropylvinylether, 2-Diethylaminoethylvinylether.

Die Verbindung bzw. Verbindungen des Bestandteils (a), die Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält bzw. enthalten, polymerisieren unter Einwirkung sichtbaren Lichts sowohl kationisch als auch radikalisch in Form einer sogenannten Dualhärtung. Die Kombination einer oder mehrerer der oben genannten kationisch polymerisierenden Verbindungen mit einer oder mehreren der oben genannten radikalisch polymerisierenden Verbindungen führt ebenfalls zu der Dualhärtung.

Die Harzmasse bzw. Harzmassen auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, insbesondere Ormocere enthält bzw. enthalten zum Beispiel Verbindungen wie in den Patenten DE 4133494 C2 oder DE 3903407 A 1 beschrieben. Beispielsweise handelt es sich um eine in Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbare oder selbsthärtende Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der allgemeinen Formel(I),



in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

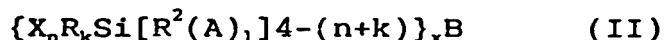
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, oder NR', mit

R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxyspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

$n = 1, 2$ oder 3 , $m = 1, 2$ oder 3 , mit $n+m \leq 4$,

und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II),



in der die Reste A, R, R₂ und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für $l = 1$ und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R² = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'₂, mit

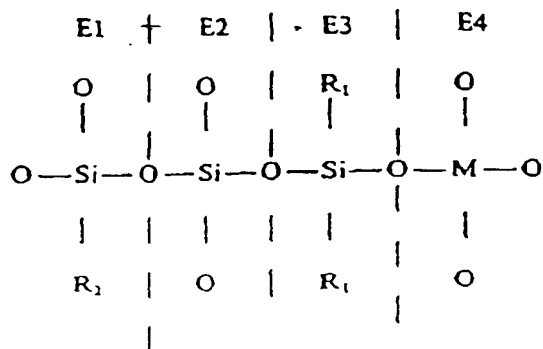
R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

$n = 1, 2$, oder 3 , $k = 0, 1$ oder 2 , $l = 0$ oder 1 ,

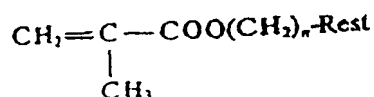
x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn $l = 1$ und A für NHC(O) oder NHC(O)NR' steht,

ausgewählt sind, gegebenenfalls Füllstoffe und/oder copolymerisierbare Monomere enthaltend.

In einem anderen Beispiel ist in der Harzmasse eine aus dem Strukturelement E 2 und mindestens einem der Strukturelemente E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 zusammengesetzte Verbindung der allgemeinen Formel



wobei R_1 einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder einen gegebenenfalls $\text{CH}_3\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}$ -substituierten Phenylrest, R_2 einen $\text{CH}_2=\text{CH-}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{-}$ oder



oder R_1, n 0, 1, 2 oder 3, und M Titan oder Zirkonium bedeutet, enthalten. Das molare Verhältnis des Strukturelements E 2 zu den Strukturelementen E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 liegt dabei jeweils zwischen 50:1 und 10:1 oder das molare Verhältnis der Strukturelemente E2:E1:E3:E4 liegt bei etwa 25:1:1:1. Die Polymerisation der Polysiloxane erfolgt radikalisch und/oder kationisch.

Als Bestandteil (b) der Zusammensetzung ist bzw. sind im Falle der radikalischen Härtung eine oder mehrere der folgenden, die Polymerisation initiiierenden Verbindungen vorgesehen: Phosphinoxide, Acylphosphinoxide, Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinoxid; Benzoinether, wie Benzoin oder die Benzoin-alkyl-ether; Benzilketale, wie Benzildialkylketal; α -Hydroxyketone; α -Aminoketone; Acetophenone, wie α -Hydroxy-acetophenone, Dialkoxycetophenone, α -Aminoacetophenone, Benzophenone; Thioxanthone, wie i-Propylthioxanthone; α -Dicarbonylverbindungen, wie Campherchinon; Bisimidazole; Metallocene, wie Titanocene und Ferrocene; Aryl-tert.-butyl-perester; Xanthene; Fluorene; und/oder Fluorone, wie 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluorone.

Im Falle der kationischen Härtung enthält der Bestandteil (b) der Zusammensetzung als Initiator eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Aryldiazoniumsalze, Arylsulfoniumsalze, Aryliodoniumsalze, Ferroceniumsalze und/oder Phenylphosphoniumbenzophenon-Salze.

Im Falle einer dualhärtenden Verbindung oder Verbindungskombination des Bestandteils (a), ist als Bestandteil (b) eine Kombination einer oder mehrerer der oben genannten, die radikalisch

sche Polymerisation initiierenden Verbindungen mit einer oder mehrerer der oben genannten, die kationische Polymerisation initiierenden Verbindungen vorgesehen. Damit kann die dualhärtende Zusammensetzung und/oder gewünschte Eigenschaften eingestellt werden.

Der Bestandteil (c) kann als Koinitiatoren für die radikalische Härtung eine oder mehrere der folgenden Verbindungen enthalten: Tertiäre Amine, vorzugsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, N,N-Dialkyl-dialkylanilin und andere strukturverwandte Amine, bevorzugt in Kombination mit Initiatoren wie Benzophenonen und α -Dicarbonylverbindungen, wie Campherchinon; Diaryliodoniumverbindungen, bevorzugt in Kombination mit den Fluoron-Initiatoren; Borate, wie beispielsweise Butyrylcholin-triphenylbutyl-borat und andere strukturverwandte Borate; organische Phosphite; Thioxanthone als Sensibilisator für die α -Aminoacetophenon-Initiatoren.

Als Koinitiatoren des Bestandteils (c) können für die kationische Härtung eine oder mehrere der folgenden Verbindungen vorgesehen sein: Xanthene; Fluorene; Fluorone; α -Dicarbonylverbindungen, wie z. B. Campherchinon als Sensibilisator für die Diaryliodonium-Initiatoren.

Im Falle einer dualhärtenden Zusammensetzung kann zusammen mit entsprechenden Initiatoren des Bestandteils (b) als Bestandteil (c) eine Kombination eines oder mehrerer der oben genannten Koinitiatoren für die radikalische Polymerisation mit einem oder mehreren der oben genannten Koinitiatoren für die kationische Polymerisation, wie z.B. eine Kombination von Fluoronen, Diaryliodoniumsalzen, tert. Aminen und/oder Boraten vorgesehen sein.

Der Bestandteil (d) kann mindestens einen Modifikator enthalten, z.B. mindestens ein Pigment und/oder einen Farbstoff wie beispielsweise Anthrachinon, bevorzugt in einer Menge von 0-3 Gew% enthalten. Der Farbstoff/das Pigment wird auf die eingesetzte Lichtquelle, bzw. deren Emissionsspektrum genau abgestimmt. Das

heißt, setzt man eine andere Lichtquelle ein, muß unter Umständen auch der Farbstoff/das Pigment gewechselt werden.

Als geeigneter Füllstoff des Bestandteils (d) der Zusammensetzung kann mindestens einer der folgenden Stoffe vorgesehen sein: Siliziumdioxid, wie pyrogenes Siliziumdioxid und/oder amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Keramik, Quarz, gemahlene Gläser, Splitterpolymerisate, Kieselgele und Mineralien. Zur Verbesserung des Verbundes mit den übrigen Bestandteilen der Zusammensetzung kann der Füllstoff mit einem Silan, wie beispielsweise 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan vorbehandelt sein. Die Korngrößen der anorganischen Füllstoffe betragen üblicherweise 0,01-100µm, bevorzugt 0,01-20µm.

Weiterhin können als Füllstoffe Fasern und Gewebe, wie zum Beispiel Glasfaser, Kohlefaser, Textilfaser, Metallfaser eingebettet werden. Dies beinhaltet Fasern und Gewebe einzeln oder in Band-, Matten-, Schlauch- oder Kordelform oder ein Bündel Endlosfasern. Hierbei spielt es keine Rolle, ob der Füllstoff von vornherein im Kunststoff enthalten ist oder ob der Polymerisationsvorgang unterbrochen wird, um beispielsweise eine Glasfasermatte einzulegen. Enthält die Kunststoffzubereitung den Füllstoff, erhält man abhängig vom Füllstoffgehalt eine flüssige, halbfeste bis feste Paste. Halbfeste bzw. feste Pasten werden abweichend von Fig. 1 mit einem Walzensystem auf die definierte Schichtstärke (z.B. 10 - 150 µm) gebracht. Das Einbringen von Füllstoffen ermöglicht eine Vielzahl von weiteren Einsatzgebieten, wie z.B. dentale, otoplastische sowie gesichts- und knochenchirurgische Anwendungen.

Zudem kann der Bestandteil (d) der Zusammensetzung Stabilisatoren, wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Brenzkatechin und/oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, bevorzugt in einer Menge von 0-5 Gew% enthalten.

In der folgenden Tabelle sind Beispiele einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung genannt.

Bestand- -teil	Bezeichnung	Beispiel 1 Gew%	Beispiel 2 Gew%	Beispiel 3 Gew%	Bevorzugter Bereich Gew%
(a)	1,4-Butandioldimethacrylat	29,0	13	29,5	20 - 40
(a)	Aliphatisches Diurethan- methacrylat	35,1	20	35	10 - 50
(a)	Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat	-	37,7	-	15 - 45
(a)	Aliphatisches Urethan- methacrylat	30,0	25	30	15 - 45
(d)	Anthrachinon-Farbstoff	1,0	0,3	0,6	0,1 - 1,5
(c)	Tert. Amin	2,0	2,0	2,0	0,3 - 4
(b)	Acylphosphinoxid	1,0	0,1	1,0	0,05 - 1,0
(b)	Fluoron-Initiator	0,5	0,5	0,5	0,05 - 1,5
(c)	Iodoniumsalz	1,4	1,4	1,4	0,1 - 5

Bei Verwendung der im Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung als Kunststoff 6 in dem oben beschriebenen Verfahren können bei Belichtungszeiten von 4-12 Sekunden Aushärtetiefen von 115-211 μm erhalten werden. Damit ergeben sich mit der oben genannten Anordnung Schichtdicken von 55 - 105 μm . Durch Variation der Kunststoffzusammensetzung werden Schichtdicken von 1 - 250 μm erreicht. Dabei wird eine Halogenlampe verwendet.

Die Zusammensetzung wird durch folgende wesentliche Schritte hergestellt: zunächst werden vorgeschriebene Mengen der Initiatoren, Koinitiatoren, Farbstoffe, Pigmente und Stabilisatoren in einem gering viskosen Teil des Bestandteils (a) der Zusammensetzung, wie beispielsweise in dem Monomer Ethylmethacrylat oder Butandioldimethacrylat gelöst, wobei die entstehende Mischung je nach Löslichkeitsvermögen der verwendeten Bestandteile zwischen 1-36 h bei 20-80°C gerührt werden. Die entstandene Lösung wird anschließend mit dem Rest des Bestandteils (a) der Zusammensetzung in 10-60 Minuten lang gemischt. Zu der entstandenen Lösung werden anschließend gegebenenfalls einer oder mehrere Füllstoffe in kleinen Portionen zugegeben und nach jeder Zugabe intensiv gemischt.

Bei der Herstellung können durch die Wahl der Art und der Menge der Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe und Stabilisatoren der Zusammensetzung physikalische Eigenschaften, wie die Härte bzw. Tiefenhärte einer Schicht, das Elastizitätsmodul, die Farbe, die Schichtstärke und die Haltbarkeit des zu bildenden Objektes beeinflußt und wie benötigt eingestellt werden. Ferner können die Initiatoren und/oder Koinitiatoren in verschiedenen Kombinationen eingesetzt werden, um sie gemäß der Art des formgebenden Verfahrens, der dabei verwendeten Lichtquelle und der gewünschten physikalischen Eigenschaften des damit auszubildenden Objektes zu variieren.

Im Falle einer dualhärtenden Zusammensetzung kann die Paßgenauigkeit des auszubildenden Objektes verbessert werden, da beispielsweise im Vergleich zu einer rein radikalisch härtenden Zusammensetzung der Polymerisationsschrumpfung und der störende Einfluß einer Sauerstoff-Inhibitionsschicht verringert wird.

Durch genaues Abstimmen der Zusammensetzung des in dem formgebenden Verfahren verwendeten Kunststoffes auf die verwendete Lichtquelle, die Maske, die Art und/oder die Intensität des eingestrahnten Lichtes kann die Dicke einer in dem formgebenden Verfahren zu härtenden Schicht auf die gewünschte Stärke eingestellt werden. Zudem kann durch Zugabe geeigneter Farbstoffe und/oder durch Variation der Konzentrationen der Initiatoren und/oder Koinitiatoren bzw. durch die Wahl und Kombination eines oder mehrerer Initiatoren und/oder eines oder mehrerer Koinitiatoren die Schichtstärke und die Tiefenhärte über die Polymerisationstiefe und die Polymerisationszeit beeinflußt werden.

Der Kunststoff der oben genannten Zusammensetzung kann in dem oben beschriebenen Verfahren zur Ausbildung eines dreidimensionalen Objektes, das heißt bei einer Mikrophotoverfestigung, wie auch bei anderen Rapid-Prototyping-Verfahren, zum Beispiel beim Lasersintern oder in der Stereolithographie verwendet werden.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist nicht auf die Mikrophotoverfestigung bzw. auf die Rapid-Prototyping-

Verfahren beschränkt. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist vielmehr auch bei anderen formgebenden Verfahren, wie z. B. beim Foliengießen von Kunststoffen, bei der Herstellung von Kunststoffsin-terteilen oder bei der Mikrostrukturierung, wie z. B. bei der Photolithographie in der Halbleitertechnologie einsetzbar. Zudem ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung im dentalen, gesichts- und knochenchirurgischen sowie otoplastischen Bereich zu Herstellung von Inlays, Onlays, Zahnfüllungen, Attachments, Kronen, Brücken, künstlichen Zähnen, Stiftzähnen, Zahnprothesen, Zahnimplantaten, Gesichtsimplantaten, Knochenimplantaten und Hörgeräten (Otoplastik) verwendbar. Demzufolge können sowohl Modelle, als auch individuell angefertigte Einzelprodukte oder seriengefertigte Verkaufsprodukte mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt werden.

Eine spezifische Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist in der Dentaltechnik bei einem Verfahren zum Herstellen von Kunststoff-Inlays gegeben. Bei dem Verfahren wird zunächst mit einer Kamera in bekannter Weise eine Aufnahme eines zu füllenden Hohlraumes eines Zahn angefertigt und ein Computermodell des in den Hohlraum einzusetzenden Inlays erzeugt. Anschließend wird das Computermodell mittels Software in ebene Schichten zerlegt, wobei die so erzeugten Schichtdaten der Steuerung einer oben beschriebenen Mikrophotoverfestigungsanlage zugeführt, wo das Inlay Schicht für Schicht entsprechend den Schichtdaten aufgebaut wird. Durch die gute Auflösung bei dem Verfahren der Mikrophotoverfestigung lassen sich somit Inlays auf präzise Art herstellen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein wie oben beschriebener Kunststoff verwendet, der durch Zugabe von entsprechenden Farbstoffen/Pigmenten zahnfarben ist.

Alternativ kann das Inlay auch durch Verwendung eines durch einen Füllstoffes des Bestandteils (d) pastenförmigen Kunststoffes hergestellt werden, wobei jede Schicht durch Auswalzen des pastenförmiges Material erzeugt wird. Eine besondere Steifigkeit des hergestellten Inlays läßt sich erzielen, wenn der auszuhärtenden Kunststoffmasse Glasfaserbestandteile zugegeben werden. Alternativ kann auch nach der Aushärtung einer oder

mehrerer Kunststoffschichten eine Glasfasermatte dazwischengelegt werden.

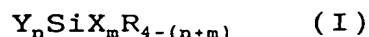
PATENTANSPRÜCHE

1. Mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung enthaltend

- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Acrylatgruppe und/oder mindestens eine Methacrylatgruppe und/oder mindestens eine Vinylgruppe und/oder mindestens eine Epoxidgruppe und/oder mindestens eine Oxetangruppe und/oder mindestens eine Acryl-Epoxy-Oligomergruppe und/oder mindestens eine Methacryl-Epoxy-Oligomergruppe enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis mindestens eines polymerisierbaren Polysiloxans,
- (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
- (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitiators,
- (d) 0-85 Gew% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Harzmasse als polymerisierbares Polysiloxan mindestens ein Ormocer enthalten ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Harzmasse eine in Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbare oder selbsthärtende Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vor-kondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der allgemeinen Formel(I),



in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl

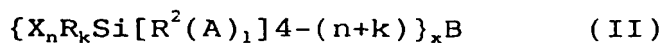
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, oder NR'_2 mit

R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

$n = 1, 2$ oder 3 , $m = 1, 2$ oder 3 , mit $n+m \leq 4$,

und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II),



in der die Reste A, R, R_2 und x gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

A = O, S, PR' , POR' , $\text{NHC}(\text{O})\text{O}$ oder $\text{NHC}(\text{O})\text{NR}'$, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für $l = 1$ und A = $\text{NHC}(\text{O})\text{O}$ oder $\text{NHC}(\text{O})\text{NR}'$) bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R^2 = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'_2 , mit

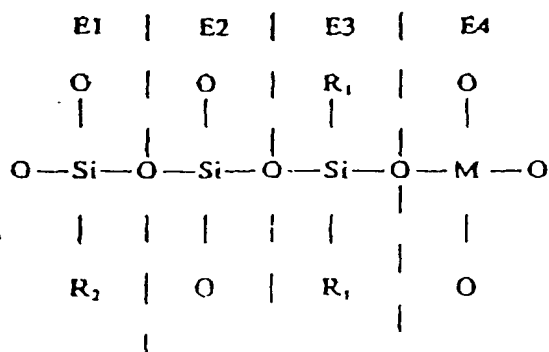
R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

$n = 1, 2$, oder 3 , $k = 0, 1$ oder 2 , $l = 0$ oder 1 ,

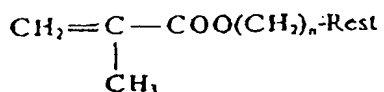
x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn $l = 1$ und A für $\text{NHC}(\text{O})$ oder $\text{NHC}(\text{O})\text{NR}'$ steht,

ausgewählt sind, gegebenenfalls Füllstoffe und/oder copolymerisierbare Monomere enthaltend.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Harzmasse eine aus dem Strukturelement E 2 und mindestens einem der Strukturelemente E 1 und/oder E 3 und/oder E 4 zusammengesetzte Verbindung der allgemeinen Formel



wobei R_1 einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder einen gegebenenfalls CH_3 - C_3H_7 -substituierten Phenylrest, R_2 einen $\text{CH}_2=\text{CH}$ -, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n$ - oder



oder R_1, n 0, 1, 2 oder 3, und M Titan oder Zirkonium bedeutet, enthalten ist.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindung des Bestandteils (a) in einer Menge von 10-95 Gew% enthält.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in einem Wellenlängenbereich von 350-700nm aushärtbar ist.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) aliphatisches Diurethanmethacrylat, Tetra-ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat, aliphatisches Urethanmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat,

2-Ethylhexylmethacrylat, Methacrylsäureester, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat,

n-Hexylmethacrylat, Ethyltriglykolmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Hydroxyalkylmethacrylate,

2-Hydroxyethylmethacrylat, Alkoxyethylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylate, 1,3-

Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylolpropantrimethylacrylat, 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-

epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,10-Decandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 1,3,5,7,9-

Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether;

3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyladipat, 3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy(cyclohexanmetadioxan), 1,4-Butandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan, Bis-(3,4-

Epoxycyclohexylmethyl)adipat, Monovinylether, Divinylether,

) Hydroxyvinylether, Aminovinylether, Trivinylether, Triethylenglycoldivinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Propenylether von Propylencarbonat, Dodecyl-vinylether, Triethylenglycoldivinylether, Alkyl-vinylether, Ethylenglycol-monovinylether, Diethylenglycoldivinylether, Butandiol-monovinylether, Butandiol-divinylether, Hexandiol-divinylether, Ethylenglycol-butylvinylether, Cyclohexandimethanol-mono- und -divinylether, 2-Ethyl-hexyl-vinylether, Poly-THF-divinylether, Cyclohexylvinylether, Tert.-butyl-vinylether, Tert.-amyl-vinylether, Ethylenglycol-divinylether, Diethylenglycol-monovinylether, Hexandiol-monovinylether, Tetraethylenglycol-divinylether, Trimethylolpropan-trivinylether, Aminopropylvinylether und/oder 2-Diethylaminoethyl-vinylether enthält.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) für eine radikalische Härtung Phosphinoxide, Benzoinether, Benzilketale, Acetophenone, Benzophenone, Thioxanthone, α -Dicarbonylverbindungen, Bisimidazole, Metallocene, Aryl-tert.-butyl-perester und/oder Fluorone, für eine kationische Härtung Aryldiazoniumsalze, Arylsulfoniumsalze, Aryliodoniumsalze, Ferroceniumsalze und/oder Phenylphosphonium-benzophenon-Salze oder eine Mischung davon enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphinoxid Diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinoxid, als Benzoinether Benzoin und/oder Benzoin-alkyl-ether, als Benzilketale Benzildialkylketale, als Acetophenone α -Hydroxy-acetophenone, Dialkoxyacetophenone und/oder α -Aminoacetophenone, als Thioxanthon i-Propylthioxanthon, als α -Dicarbonylverbindung Campherchinon, als Metallocene Titanocene und/oder Ferrocene, als Fluorone 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluorone enthalten sind.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (c) für eine radikalische Härtung tertiäre Amine, Diaryliodoniumverbindungen, Borate, organische Phosphite und/oder Thioxanthone, für eine kationische Härtung Xanthene, Fluorene, Fluorone und/oder α -Dicarbonylverbindung oder eine Mischung davon enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als tert. Amin N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, N,N-Dialkyl-alkyl-anilin und/oder andere struktur-

verwandte Amine, als Borate Butyrylcholin-triphenylbutyl-borat und/oder andere strukturverwandte Borate enthalten sind.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) einen Anthrachinon-Farbstoff enthält.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) als Füllstoff Siliziumdioxid, pyrogenes Siliziumdioxid, amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Keramik, Quarz, gemahlenes Glas, Splitterpolymerisat, Kieselgel, Mineralien, Fasern und/oder Gewebe enthält.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Fasern und/oder Gewebe Glasfasern, Kohlefasern, Textilfasern und/oder Metallfasern einzeln oder in Band-, Matten-, Schlauch- oder Kordelform oder in Form eines Bündels Endlosfasern enthalten sind.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß einer oder mehrere der enthaltenen Füllstoffe silanisiert sind.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (d) Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Brenzkatechin, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol enthält.

17. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in einem formgebenden Verfahren.

18. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Modellen, individuell gefertigten Einzelprodukten und seriengefertigten Verkaufsprodukten.

19. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in einem Verfahren der Mikroverfestigung, des Rapid-Prototypings, des Foliengießens, der Herstellung von Kunst-

stoffsinterteilen, der Mikrostrukturierung, der Photolithographie, der Herstellung von Dentalprodukten, der Herstellung von chirurgischen Implantaten und/oder der Herstellung von otoplastischen Produkten.

20. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in einem Verfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objektes durch aufeinanderfolgendes selektives Verfestigen von Schichten der Zusammensetzung an dem Querschnitt des Objekts entsprechenden Stellen unter Einwirkung von sichtbarem Licht.

21. Verfahren zum Herstellen einer Zahnfüllung durch aufeinanderfolgendes schichtweises Verfestigen einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, an dem Querschnitt der Füllung in der jeweiligen Schicht entsprechenden Stellen.

22. Verfahren nach Anspruch 21, gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Erzeugen eines Computermodells der herzustellenden Füllung,
- b) Zerlegen des Computermodells in Schichten, die jeweils einem Querschnitt der Füllung entsprechen,
- c) Schichtweises Aushärten der Zusammensetzung an dem Querschnitt der Füllung entsprechenden Stellen unter Einwirkung von sichtbarem Licht.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß eine pastenförmige Zusammensetzung verwendet wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusammensetzung Glasfaserbestandteile beigemischt werden.

25. Objekt, das durch Aushärten der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 mittels sichtbarem Licht hergestellt ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine mit sichtbarem Licht aushärtende Zusammensetzung angegeben, mit

- (a) 2-99 Gew% mindestens einer Verbindung, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen, und/oder Vinyl- und/oder Epoxid- und/oder Oxetangruppen und/oder Acryl-Epoxy-Oligomergruppen und/oder Methacryl-Epoxy-Oligomergruppen enthält, und/oder mindestens einer Harzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane,
- (b) 0,01-7 Gew% mindestens eines Initiators,
- (c) 0-5 Gew% mindestens eines Koinitiators,
- (d) 0-85 Gew% eines oder mehrerer Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern.

(Fig. 1)

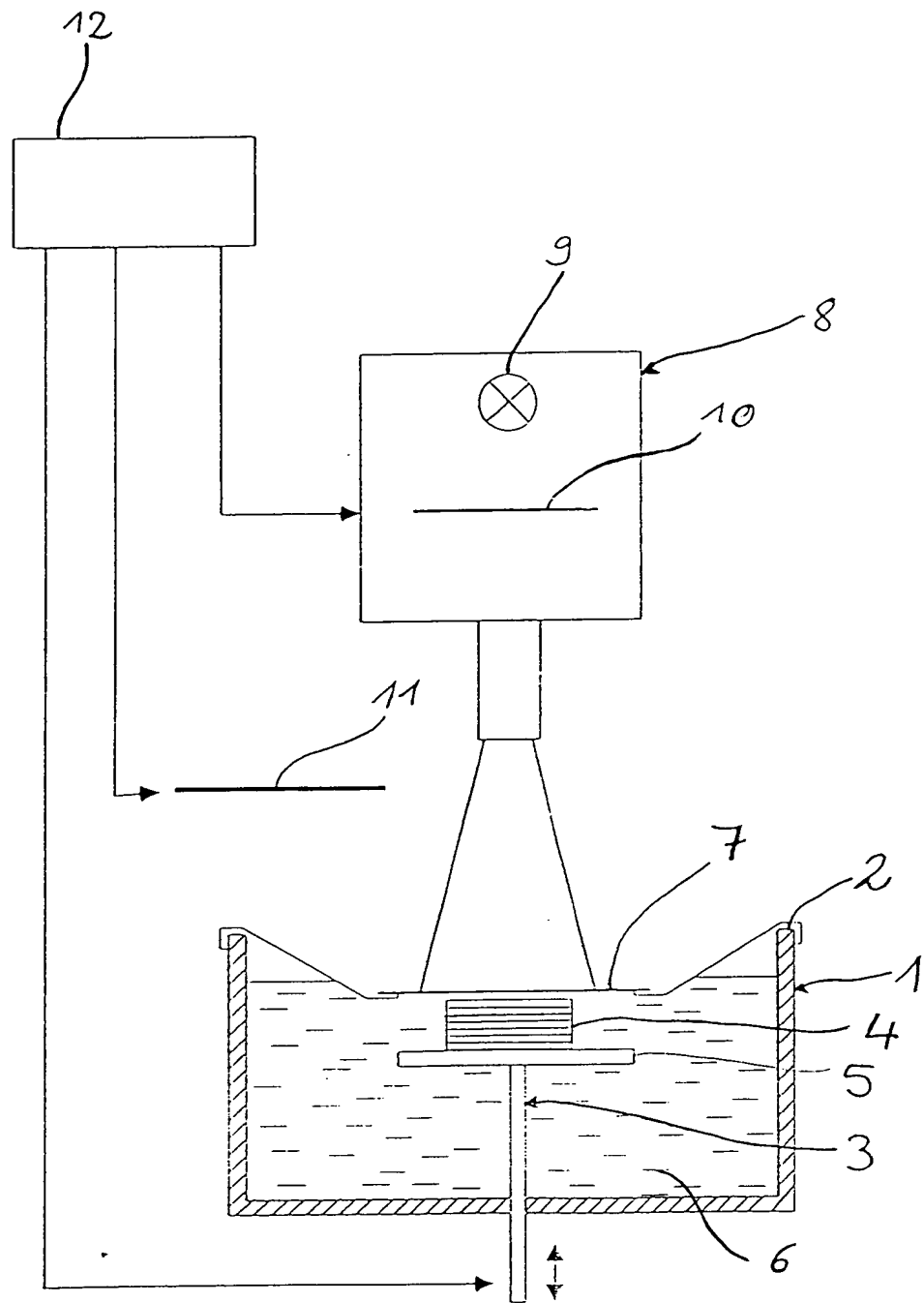


Fig. 1